

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(11) **DE 2944029 C2**

(51) Int. Cl. 4:  
**C04B 35/64**  
C 04 B 35/02  
C 30 B 29/16  
H 01 L 29/14

(21) Aktenzeichen: P 29 44 029.7-45  
(22) Anmeldetag: 31. 10. 79  
(43) Offenlegungstag: 3. 7. 80  
(55) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 4. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
25.12.78 JP P161384-78

(73) Patentinhaber:  
TDK Corporation, Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:  
Yodogawa, Masatada; Morisawa, Matsuo;  
Yamamoto, Takashi; Okutani, Katsunobu,  
Tokio/Tokyo, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 40 77 915

(54) Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers für einen spannungsabhängigen Widerstand

BEST AVAILABLE COPY

DE 2944029 C2

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 29 44 029  
Int. Cl. 4: C 04 B 35/64  
Veröffentlichungstag: 14. April 1988

FIG. 1

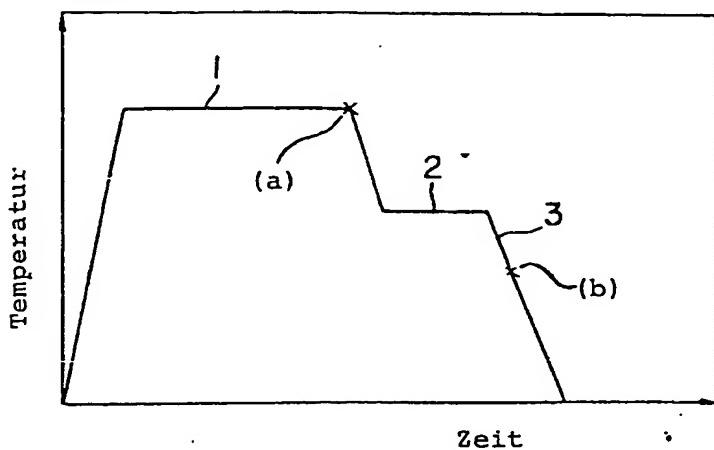
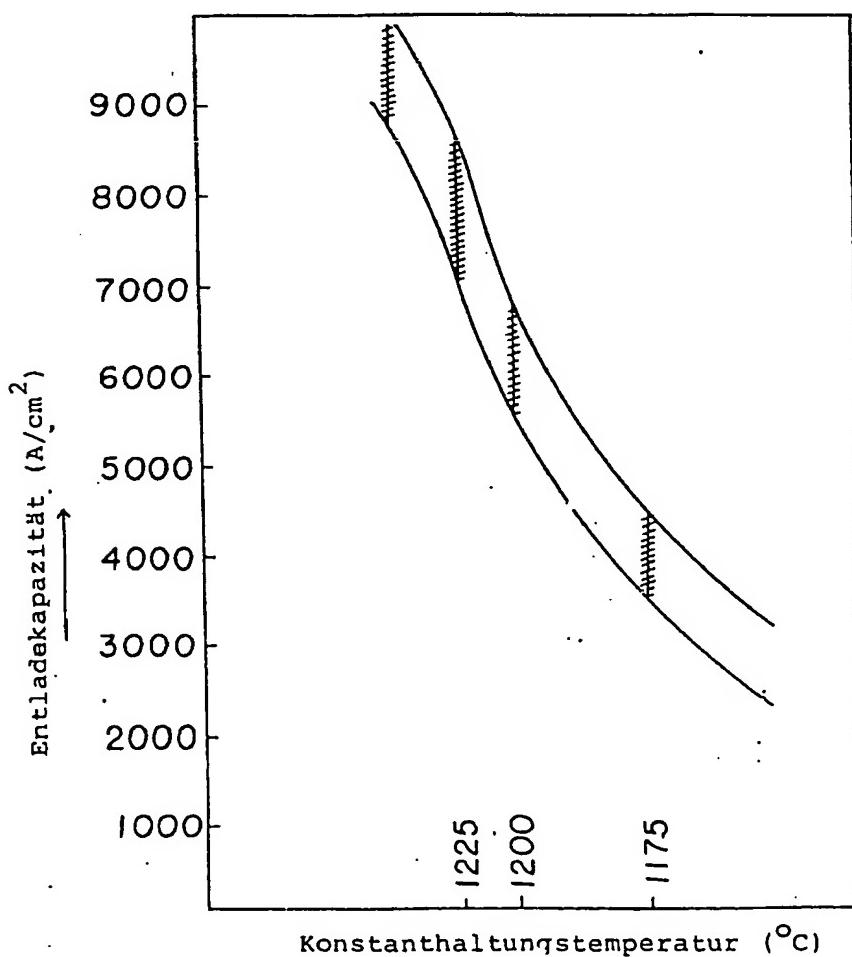


FIG. 2



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers für einen spannungsabhängigen Widerstand aus einer Oxidhalbleitermasse mit Zinkoxid als Hauptkomponente und einem Additiv, die bei 1100 bis 1400°C gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der entstandene Sinterkörper während einer definierten Zeitspanne einer Inertgasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 21 Vol.-% ausgesetzt, bei 800 bis 1200°C eine Inertgasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt unter 0,02 Vol.-% einwirken gelassen und der Sinterkörper abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Oxidhalbleitermasse mit über 70 Mol-% Zinkoxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidhalbleitermasse ein Übergangsmetalloxid in einem Anteil von 0,01 bis 20 Mol-% zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidhalbleitermasse ein Oxid der Seltenerdmetalle in einem Anteil von 0,01 bis 5 Mol-% zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidhalbleitermasse ein Erdalkalimetallaloxid in einer Menge von 0,01 bis 5 Mol-% zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Inertgasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt im Bereich von 0,5 bis 10 Vol.-% verwendet wird.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers für einen spannungsabhängigen Widerstand aus einer Oxidhalbleitermasse mit Zinkoxid als Hauptkomponente und einem Additiv, die bei 1100 bis 1400°C gesintert wird.

Ein derartiges Verfahren ist aus US-PS 40 77 915 bekannt.

Die Verwendung von Halbleitern und Halbleiter-Schaltungen in Meßinstrumenten, Steuereinrichtungen, Übertragungseinrichtungen und Stromquelleninstrumenten hat in letzter Zeit wegen der bemerkenswerten Entwicklung von Halbleitern und Halbleiter-Schaltungen, wie Thyristoren, Transistoren und IC oder dergl., zugenommen. Die Entwicklung hat dazu geführt, daß eine Miniaturisierung und hohe Funktionsfähigkeit dieser Instrumente erreicht wurde. Andererseits hat die Entwicklung von Stehspannung, Stoßspannungswiderstand und Rauschwiderstand bei diesen Instrumenten mit der allgemeinen Entwicklung derselben nicht Schritt gehalten. Es ist daher wichtig, derartige Einrichtungen und ihre Teile gegen abnorme Spannungsstöße oder abnormes Rauschen zu schützen oder die Spannungen bei diesen Schaltungen zu stabilisieren.

Es besteht daher ein Bedarf, wirtschaftliche Substanzen zu entwickeln, aus denen spannungsabhängige Widerstände hergestellt werden können, welche ausgezeichnete Nichtlinearität bezüglich der Spannung und ausgezeichnete Ladekapazität aufweisen und sich durch eine lange Lebensdauer auszeichnen.

Für die genannten Zwecke sind als spannungsabhängige Widerstände (die auch als Varistoren bezeichnet werden) beispielsweise SiC-Varistoren und Si-Dioden-

varistoren sowie Zenerdioden verwendet worden. Kürzlich sind Varistoren vorgeschlagen worden, die eine Hauptkomponente Zinkoxid und ein Additiv umfassen (US-PS 40 77 915).

- 5 Die Stromspannungscharakteristik eines Varistors wird im allgemeinen durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^{\alpha}$$

wobei  $V$  eine an den Varistor anliegende Spannung bezeichnet,  $I$  den durch den Varistor fließenden Strom angibt und  $C$  eine Konstante bezeichnet, die von der Spannung abhängt, wenn der Strom fließt. Der Exponent  $\alpha$  kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\alpha = \frac{\log_{10}(I_2/I_1)}{\log_{10}(V_2/V_1)} \quad (1)$$

wobei  $V_1$  und  $V_2$  jeweils bei Fließen des Stroms  $I_1$  oder  $I_2$  anliegende Spannungen bezeichnen.

Ein Widerstand mit  $\alpha=1$  ist ein Ohmscher Widerstand. Mit größerem  $\alpha$ -Wert nimmt die Nichtlinearität zu. Im allgemeinen wird ein möglichst großer  $\alpha$ -Wert angestrebt. Der optimale  $C$ -Wert hängt von der Verwendung des Varistors ab, und es ist vorteilhaft, einen Sinterkörper aus einer Keramikmasse zu schaffen, weil dabei der  $C$ -Wert leicht in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Es wird also vorteilhafterweise eine Substanz verwendet, mit der leicht ein  $C$ -Wert in einem breiten Bereich erhalten werden kann.

Herkömmliche Siliciumcarbid-Varistoren können erhalten werden, indem man Siliciumcarbidpulver zusammen mit einem keramischen Bindematerial sintert. Die Nichtlinearität der Siliciumcarbid-Varistoren hängt von der Spannungsabhängigkeit des Kontaktwiderstands zwischen den Siliciumcarbid-Körnern ab. Folglich kann der  $C$ -Wert des Varistors eingestellt werden, indem man die Dicke in Richtung des Stromflusses durch den Varistor variiert. Der nichtlineare Exponent  $\alpha$  ist jedoch relativ klein, beispielsweise 3 bis 7. Außerdem ist es notwendig, das Material in einer nichtoxidierenden Atmosphäre zu sintern. Die Nichtlinearität des Siliciumvaristors hängt andererseits von dem p-n-Übergang des Siliciums ab, und es ist daher unmöglich, den  $C$ -Wert in einem breiten Bereich einzustellen.

Die Nichtlinearität bei dem Zenerdioden-Varistor hängt ebenfalls von dem p-n-Übergang des Siliciums ab. Die Spannungsabhängigkeit ist folglich bemerkenswert groß, es ist jedoch schwierig, Elemente für hohe Spannung herzustellen. Außerdem ist die Entladekapazität gering und die Standfestigkeit gegenüber Spannungsstoß ungünstigerweise schwach.

In jüngster Zeit sind Varistoren entwickelt und praktisch angewendet worden, die eine Hauptkomponente aus Zinkoxiden und eine geringere Komponente aus Übergangsmetallen, wie Kobalt, Mangan und Nickel, umfassen. Bei diesen Varistoren wird die Nichtlinearität durch den Sinterkörper selbst bewirkt, und der Index  $\alpha$  ist größer als 30. Die Entladekapazität ist jedoch nicht immer zufriedenstellend, um den bezeichneten Schutz der Schaltung oder des Elements zu gewährleisten. Das Anwendungsgebiet derartiger Varistoren ist daher begrenzt.

Es ist vorgeschlagen worden, die Entladekapazität dadurch zu verbessern, daß man ein gesintertes Produkt

mit einem glasartigen Material beschichtet und es bei hoher Temperatur hitzebehandelt, um es zu verteilen. Dieses Verfahren weist jedoch folgende Nachteile auf.

- (1) Die Arbeitsgänge bei der Herstellung nehmen zu, wodurch sich die Herstellungskosten erhöhen;
- (2) die Massenfertigung kann nicht leicht ausgeführt werden, weil die Teile nach dem Beschichten mit dem glasartigen Material leicht durch das glasartige Material miteinander verklebt werden; und
- (3) die Diffusion des Glases wird in hohem Maße von der Temperaturverteilung in dem Ofen beeinflußt, wodurch es schwierig ist, Produkte mit einheitlicher Charakteristik bei geringem Ausschußverhältnis herzustellen.

Die bisher bekannten Verfahren sind nicht geeignet, Varistoren mit hoher Entladekapazität unter wirtschaftlich vorteilhaften Bedingungen zur Verfügung zu stellen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, mit dem spannungsaabhängige Widerstände vom Zinkoxid-Typ mit ausgezeichneter Entladekapazität auf wirtschaftlich vorteilhafte Weise hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der einangs erwähnten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der entstandene Sinterkörper während einer definierten Zeitspanne einer Inertgasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 21 Vol-% ausgesetzt, bei 800 bis 1200°C eine Inertgasatmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt unter 0,02 Vol-% einwirken gelassen und der Sinterkörper abgekühlt wird.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Anhand der Fig. 1 wird das mehrstufige Sinterverfahren näher erläutert.

Zunächst wird die geformte Oxidhalbleitermasse bei einer Temperatur von 1100 bis 1400°C gesintert, wie es durch 1 gezeigt wird. Als Atmosphäre kann bei dem Sintern Luft, eine reduzierende Atmosphäre oder eine Intertgasatmosphäre vorhanden sein. Im zweiten Schritt wird gemäß 2 das Sinterprodukt bei einer Temperatur gehalten, die niedriger als die Sintertemperatur ist, und zwar vorzugsweise 50 bis 250°C niedriger als die Sintertemperatur (Konstanthaltungstemperatur). Dieser Vorgang dauert vorzugsweise 10 Minuten bis 4 Stunden und die Atmosphäre wird bei dem Punkt a in Fig. 1 gewechselt, und zwar auf ein Inertgas, das einen Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 21 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Vol.-%, aufweist. Die Konstanthaltungstemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1000 bis 1300°C.

Das Produkt wird, wie durch 3 gezeigt, abgekühlt. An dem Punkt b während des Abkühlens wird die Atmosphäre auf Inertgasatmosphäre umgestellt, die einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,02 Vol.-% aufweist. Die Temperatur bei dem Wechseln der Atmosphären liegt vorzugsweise in einem Bereich von 800 bis 1200°C. Der Abkühlungsschritt 3 kann als Tempern oder als Abschrecken durchgeführt werden. Nach dem Abkühlen auf weniger als 700°C kann die Inertgasatmosphäre gegebenenfalls durch Luft ersetzt werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die geformte Oxidhalbleitermasse, umfassend eine Hauptkomponente an Zinkoxiden und eine geringere Komponente an Übergangsmetallen usw., mittels eines spezi-

schen, mehrschritigen Verfahrens gesintert. Dabei kann eine Entladekapazität von z.B. mehr als 8000 A/cm<sup>2</sup> erhalten werden, was mit dem herkömmlichen Sinterverfahren nicht möglich ist. Die Entladekapazität bedeutet einen maximalen Stromfluß, der vor und nach Beaufschlagung mit einem Impulsstrom in Wellenform von 8 × 20 µsec eine Veränderung von V<sub>d</sub> (Spannung bei einem Stromfluß von 0,1 mA) von weniger als 10% aufweist.

10 Die Bestandteile (Komponenten) der geformten Oxidhalbleitermasse sind in den US-PS 40 77 915 und 41 60 748 der Anmelderin beschrieben.

Die Hauptkomponente ist Zinkoxid. Die Nebenbestandteile können Übergangsmetallkomponenten, Erdalkalimetallkomponenten und Seltenerdkomponenten sein. Der Gehalt der Übergangsmetallkomponenten, wie z.B. Ni, Mn oder Co, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Mol-% als MO (M=Übergangsmetall). Der Gehalt an Erdalkalimetallkomponente, wie z.B. Ca, Mg, Ba oder Sr, liegt vorzugsweise in: Bereich von 0,1 bis 5 Mol-% als M' O (M'=Erdalkalimetall). Der Gehalt an der Seltenerdmetallkomponente liegt im Bereich von 0,01 bis 5 Mol-% als R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R=Seltenerdmetall).

Bei den folgenden Beispielen wird die Stufe des Aufsaugens (Eindringens) 2 in einem Schritt durchgeführt. Das Aufsaugen 2 kann jedoch auch in zwei oder mehreren Schritten bei Eindringtemperaturen, wie 1200 und 1100°C, durchgeführt werden. Der erfindungsgemäße Effekt ist bei dem mehrstufigen Verfahren weiterhin bemerkbar.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Die Rohmaterialien der Oxide werden gemäß den in Tabelle 1 zusammengestellten Mengen eingewogen und in einer Naßkugelmühle 20 h vermischt. Die Mischung wird getrocknet und bei 700 bis 1200°C calciniert. Dann wird sie in einer Naßkugelmühle pulverisiert und wiederum getrocknet und mit Polyvinylalkohol als Bindemittel versetzt. Die Mischung wird granuliert und mittels eines Preßformverfahrens zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Dicke von 1,2 mm verformt.

Der Formkörper wird 2 h bei 1320°C gesintert. Das Sinterprodukt wird dann 2 h in der Inertgasatmosphäre gehalten, die gemäß Tabelle 2 unterschiedliche Sauerstoffgehalte aufweist, und zwar bei einer Temperatur, die geringer als die Sintertemperatur (1200°C) ist. Das Produkt wird abgekühlt. Bei Erreichen von 900°C wird die Atmosphäre gewechselt, und zwar auf eine Inertgasatmosphäre, die einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,02 Vol-% aufweist. Das Produkt wird weiterhin bis auf 55 Zimmertemperatur abgekühlt. An beide Seiten des Sinterkörpers wird jeweils eine Elektrode angeschlossen, und es werden die Stromspannungscharakteristika ( $\alpha$ ) und die Entladekapazitäten gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1

| ZnO<br>Mol-% | CoO<br>Mol-% | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Mol-% | BaO<br>Mol-% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Mol-% |
|--------------|--------------|---|--------------|---|
| 87,4         | 11           | 0,5                                     | 1,0          | 0,1                                     |

Tabelle 2

| Probe<br>Nr. | Sauerstoffgehalt in<br>der Atmosphären-<br>Beibehaltungsstufe<br>(%) | $\alpha$ | Entlade-<br>kapazität | 5  |
|--------------|--|----------|-----------------------|----|
| 1            | 1  | 40       | 7000                  |    |
| 2            | 5  | 50       | 6000                  | 10 |
| 3            | 10   | 60       | 4000                  |    |
| 4            | keiner   | 40       | 900                   |    |

Nr. 4: Vergleichsbeispiel -- Der Formkörper wurde 2 h bei 1320°C gesintert und abgekühlt.

15

Wie aus Tabelle 2 deutlich wird, weisen die erfundungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 3 eine überlegene Entladekapazität gegenüber der Probe Nr. 4 auf, welche in Luft gesintert wurde.

20

Bei dem Beispiel ist als Übergangsmetallkomponente eine Kobaltverbindung einverleibt. Jedoch werden die gleichen Ergebnisse auch erhalten durch Einverleiben einer Nickel- oder Manganverbindung anstelle der Kobaltverbindung.

25

In dem Beispiel ist als Seltenerdmetallkomponente eine Gadoliniumverbindung einverlebt. Man erhält jedoch die gleichen Ergebnisse auch durch Einverleiben einer Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium-, Europium-, Dysprosium-, Terbium-, Holmium-, Erbium-, Thulium-, Ytterbium- oder Lutetiumverbindung anstelle der Gadoliniumverbindung. Als Erdalkalimetallkomponente ist in dem Beispiel eine Bariumverbindung einverlebt. Die gleichen Ergebnisse werden jedoch auch erhalten, wenn man eine Calcium- oder Strontiumverbindung anstelle der Bariumverbindung einverleibt.

35

### Beispiel 2

Der gesinterte Formkörper von Beispiel 1 wird bei einer Konstanthaltungstemperatur von 1000 bis 1300°C gehalten, wobei Varistoren erhalten werden. Deren Entladekapazitäten werden gemessen und in Fig. 2 dargestellt. Das Sintern wird 2 h bei 1320°C wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Atmosphäre in dem Konstanthal tungsschritt weist einen Sauerstoffgehalt von 5% auf. Wie aus Fig. 2 deutlich wird, hängt die Entladekapazität in hohem Maße von der Konstanthaltungstemperatur ab.

40

Wie oben beschrieben, besteht die Erfindung darin, die Entladekapazität eines spannungsabhängigen Widerstands, der eine Hauptkomponente an Zinkoxid aufweist, bemerkenswert zu verbessern. Die Verbesserung wird dadurch erreicht, daß man die Temperatur und die Atmosphäre während des Sinters in mehreren Schritten ändert.

45

55

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

60

65

This Page Blank (uspto)

**Process for producing sintered body of ceramic composition for voltage non-linear resistor**

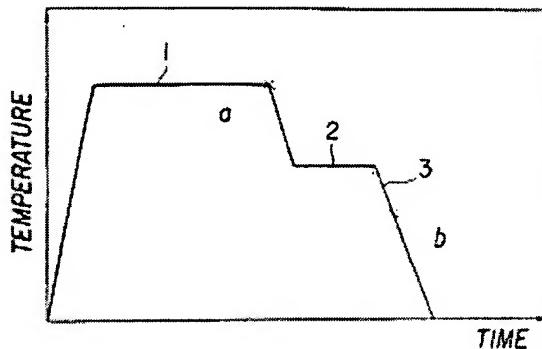
**Patent number:** DE2944029  
**Publication date:** 1980-07-03  
**Inventor:** OKUTANI KATSUNOBU; YODOGAWA MASATADA;  
MORISAWA MATSUO; YAMAMOTO TAKASHI  
**Applicant:** TDK ELECTRONICS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C04B35/64; C04B35/02; H01L29/14; B01J17/00;  
H01C7/10  
- **european:** C04B35/64, C04B35/453, H01C7/112  
**Application number:** DE19792944029 19791031  
**Priority number(s):** JP19780161384 19781225

**Also published as:** US4254070 (A1)  
 JP55087401 (A)

Abstract not available for DE2944029

Abstract of correspondent: **US4254070**

A sintered body of a ceramic composition for voltage non-linear resistor is produced by sintering an oxide semiconductor composition comprising a main component of zinc oxide and a minor component at 1100 DEG to 1400 DEG C.; then maintaining the sintered body in an inert gas such as N<sub>2</sub>, Ar and so on having an oxygen content of 0.1 to 21 vol. % at the temperature lower than the sintering temperature for a specific time; changing the atmosphere into an inert gas having an oxygen content of lower than 0.02 vol. % at 800 DEG to 1200 DEG C.; and cooling it.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Page Blank (uspto)